



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07D 233/54, A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/03836</b> <b>(43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/01535 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 13 juillet 1998 (13.07.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/09028 16 juillet 1997 (16.07.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR). <b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS <b>(54) Titre:</b> NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns novel monobenzene oxidation bases comprising at least a cationic group Z, Z being selected among the aliphatic chains containing at least a quaternized unsaturated cycle, their use for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them and oxidation dyeing methods using them.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation monobenzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION  
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,  
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation monobenzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les

10 mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des

15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés

20 et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines

25 aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents  
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts  
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

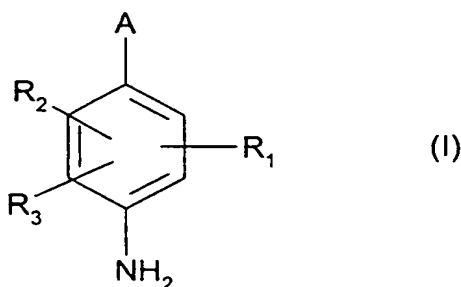
Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet US 5,139,532, d'utiliser certains  
15 dérivés cationiques de paraphénylènediamines, à savoir plus précisément des paraphénylènediamines dont un des groupements amino est monosubstitué par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses et plus rouges que celles obtenues habituellement en mettant en œuvre des paraphénylènediamines classiques,  
20 c'est à dire ne portant pas de groupement cationique. Toutefois, l'utilisation des paraphénylènediamines décrites dans ce brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière,  
25 de la transpiration, des shampooings, etc...).

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certaines nouvelles bases d'oxydation monobenzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un  
30 groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent

pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent  
 5 subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

10 L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15 dans laquelle :

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carbonyle ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carboxy ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carboxy ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle( $C_1$ -

C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyl-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un groupement OR<sub>6</sub> ou SR<sub>6</sub> ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z ; ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

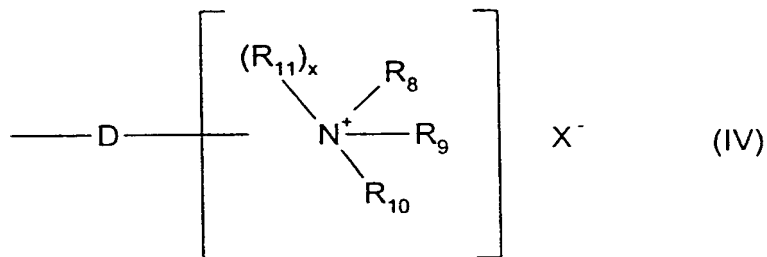
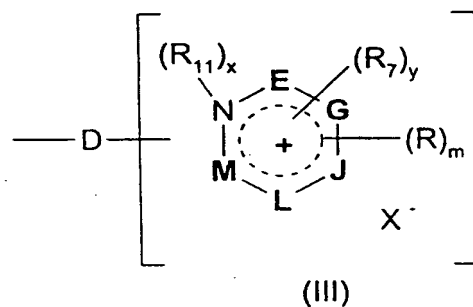
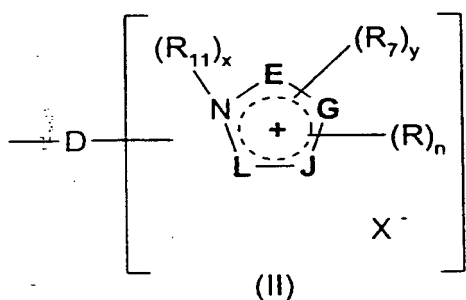
- R<sub>6</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> un

radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl, et le groupement Z ;

- ° A représente un groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ou un radical hydroxyle ;
- ° R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

- 5 • Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



10

dans lesquelles :

- 15 • D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- 20 • les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;



- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;
- R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par

exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, carbamyle ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ;

l'un des radicaux  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  peut également représenter un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

•  $R_{11}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est protégée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, carbamyle ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )cétoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

• x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :  
- lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical  $R_7$  est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$ ,

- lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu :

- que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II) ou (III) est au moins égal à 1 ;

- que lorsque A représente un groupement  $-NR_4R_5$  dans lequel  $R_4$  ou  $R_5$  représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement  $-NR_4R_5$  ;

5

et à l'exclusion du chlorure de 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N- $\beta$ -(1-pyridinium)-éthyl aniline.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière.

15

Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

20

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

25

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le bromure de 1-[2-(4-amino-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-

30

1-ium ;

- le chlorure de 3-[3-(4-amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;

- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2-cyano-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

10 - le chlorure de 1-[2-(4-amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-2-méthyl-2H-pyrazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

15 - le chlorure de 3-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-{2-[(4-amino-phényl)-éthyl-amino]-éthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-4-amino-aniline ;

20 - le chlorure de 3-[2-(4-amino-phénylamino)-butyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1-[[5-amino-2-(2-hydroxy-éthylamino)-phénylcarbamoyl]-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le bromure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;

25 - le chlorure de 2-(2,5-diamino-phénoxy-méthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 4-[3-(4-amino-phénylamino)-propyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 4-[3-(4-amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;

30 - le chlorure 4-[(2,5-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-

imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 4-{2-[2-(2-amino-5-hydroxy-phényl)-acétylamino]-éthyl}-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 4-[(5-amino-2-hydroxy-benzylcarbamoyle)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

10

- soit par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (para-nitranilines cationiques ou para-nitrophénols cationiques),
- soit par réduction des composés nitrosés cationiques correspondants (obtenus par exemple par nitrosation d'une aniline tertiaire ou d'un phénol correspondant),
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants (coupure réductrice).

15

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

20

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

25

30

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

- 5 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation  
15 des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles  
que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base  
d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de  
formule (I) conforme à l'invention.

20 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

25 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol.

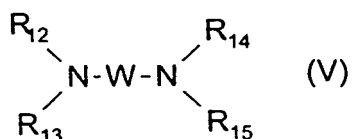
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.



La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les

5 paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I) conformes à l'invention, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

- 10 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)
- 15 paraphénylènediamine, la 4-amino N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre
- 20 d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)
- 25 N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino
- 30 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le

4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de  
15 ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et  
25 les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino  
30 phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro

1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention

ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

15 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est  
25 ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

30 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux

alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini  
5 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis  
10 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

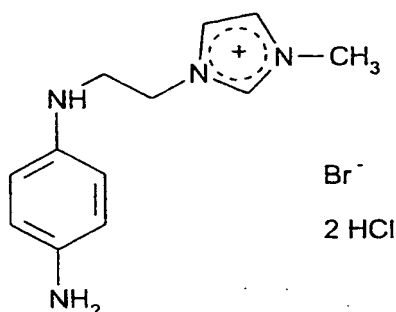
15 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante  
25 telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en  
30 limiter la portée.

## EXEMPLES DE PREPARATION

**EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du monobromure, dichlorhydrate de 1-[2-(4-amino-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



**a) Préparation du bromure de 3-méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium**

On a réalisé une suspension de 49,0 g (0.2 mole) de (2-bromo-éthyl)-(4-nitro-phényl)-amine et de 19,8 g (0,24 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 200 ml de toluène. On a chauffé sous agitation au reflux du toluène pendant 4 heures, essoré bouillant et réempaté deux fois dans l'acétate d'éthyle puis dans l'éthanol absolu.

Après séchage à 40°C sous vide, on a obtenu des cristaux jaune pâle (62,3 g) de bromure de 3-Méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 214°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	44,05	4,62	17,12	9,78	24,42
Trouvé	44,14	4,57	17,03	9,78	24,37

b) Réduction du bromure de 3-méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium

On a chauffé au reflux de l'alcool un mélange de 50 ml d'éthanol à 96°, 5 ml  
 5 d'eau, 25 g de zinc en poudre fine et 0,5 g de chlorure d'ammonium. On a  
 ajouté par portions de façon à maintenir le reflux sans chauffage 16,4 g (0,05  
 mole) de bromure de 3-méthyl-1-[2-(4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-  
 ium obtenu à l'étape précédente. La réaction a été exothermique.

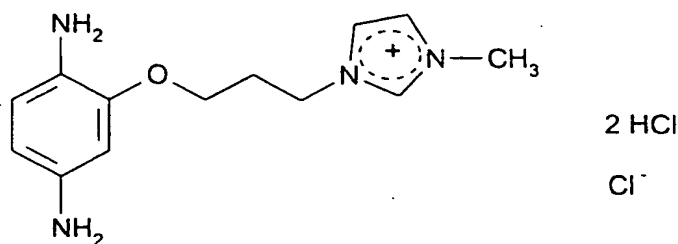
10 A la fin de l'addition on a maintenu le reflux pendant 10 minutes  
 supplémentaires.

On a filtré bouillant en coulant dans 22 ml d'éthanol absolu chlorhydrique (glacé)  
 environ 5N.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide à  
 40°C sur potasse.

15 On a obtenu, après recristallisation d'un mélange d'eau et d'éthanol au reflux,  
 10,4 g de cristaux blancs fondant à 195-200°C (Kofler) et dont la structure était  
 conforme en RMN 1H.

20 EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du monochlorure,  
 dichlorhydrate de 1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-  
 1-ium



a) Préparation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]acétamide

On a chauffé sous agitation à 50 °C, un mélange de 98,1 g (0,5 mole) de N-(2-hydroxy-4-nitro-phényl)-acétamide et de 69,2 g (0,5 mole) de carbonate de potassium dans 500 ml de diméthylformamide, puis on a ajouté 113,0 g (1 mole) de 1,3-dichloro-propane et continué à chauffer à 50°C pendant une heure.

On a versé le mélange réactionnel dans 4 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 113,5 g de cristaux beiges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, ont fondu à 121°C.

L'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour  $C_{11}H_{13}N_2O_4Cl$ .

b) Préparation du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape a).

A partir de 27,2 g (0,1 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide obtenu à l'étape précédente et de 9,9 g (0,12 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 120 ml de toluène, on a obtenu des cristaux jaune pâle (21,5 g) de chlorure de 1-[3-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 227°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15}H_{19}N_4O_4Cl$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	50,78	5,40	15,79	18,04	9,99
Trouvé	50,69	5,36	15,74	18,23	9,79



c) Réduction du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 21,3 g (0,06 mole) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après filtration et évaporation à sec sous pression réduite, 19,0g d'une huile brune de chlorure de 1-[3-(2-Acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium.

d) désacétylation du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

Le chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium, obtenu à l'étape précédente (19,0 g), a été mis en solution, à température ambiante et sous agitation, dans 90 ml d'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N.

Au bout d'une demi-heure un précipité cristallisé blanc est apparu.

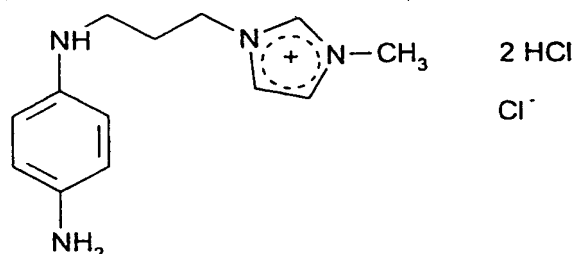
La suspension a été chauffée une heure au reflux de l'alcool.

On a refroidi, essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché à 50°C sous vide et sur potasse.

On a obtenu 14,9 g de cristaux blanc cassé qui ont fondu à 216-220°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{21}N_4OCl_3$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,90	5,95	15,75	4,50	29,90
Trouvé	43,83	6,01	15,62	5,09	29,80

**EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



5

a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

- 10 Sous agitation, on a chauffé pendant une demi-heure un mélange de 28,2 g (0,2 mole) de 1-fluoro-4-nitro-benzène, de 31,3 g (0,25 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 34,8 ml de triéthylamine dans 30 ml de 1,2-diméthoxy-éthane. On a versé dans 1,5 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempâté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur
- 15 anhydride phosphorique. On a obtenu des cristaux jaunes (36,6 g) qui, après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, ont fondu à 124°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> était :

%	C	H	N	O
Calculé	58,53	5,73	22,75	12,99
Trouvé	58,17	5,75	22,67	13,45

20 b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

- On a fait la suspension de 30,4 g (0,123 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 12,9 ml de diméthylsulfate dans 600 ml d'acétate d'éthyle, que l'on a laissé pendant 2
- 25 heures à température ambiante sous agitation.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle, réempaté dans le minimum d'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C.

on a obtenu 37,6 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 74°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{20}N_4O_6S$  était :

5

%	C	H	N	O	S
Calculé	45,15	5,41	15,04	25,78	8,61
Trouvé	44,85	5,50	14,91	25,97	8,49

c) Réduction du méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

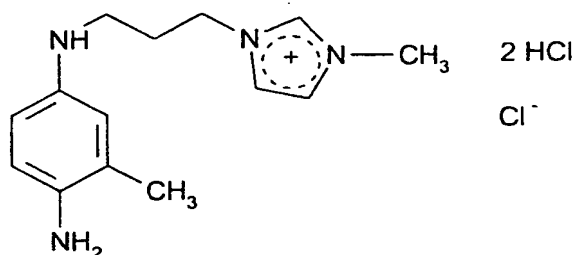
- 10 La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 33,5 g (0,09 mole) de méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N

- 15 pour compléter l'échange d'anions, 18,7 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 184-190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{21}N_4Cl_3 + 1/3H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	45,17	6,32	16,21	1,54	30,77
Trouvé	44,98	6,22	16,05	1,57	30,78

**EXEMPLE DE PREPARATION 4 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**



**a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine**

Sous agitation on a chauffé pendant 3 heures au bain-marie bouillant un mélange de 31,2 g (0,2 mole) de 4-fluoro-2-méthyl-1-nitro-benzène, de 37,5 g (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 34,8 ml (0,25 mole) de triéthylamine dans 30 ml de 1,2-diméthoxy-éthane.

On a versé dans 0,5 l d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

Après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 17,0 g de cristaux jaune orangé qui ont fondu à 133°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{16}N_4O_2$  était :

%	C	H	N	O
Calculé	59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé	59,55	6,22	21,43	12,88

b) Préparation du méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

La quaternisation de 16,5 g (0,063 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phenyl)-amine obtenu ci-dessus à l'étape précédente dissous dans 165 ml d'acétate d'éthyle a été faite en ajoutant 6,7 ml (0,07 mole) de diméthylsulfate sous agitation, pendant une heure, à température ambiante.

On a obtenu 20,8 g d'huile jaune de méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium.

10

c) réduction du méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

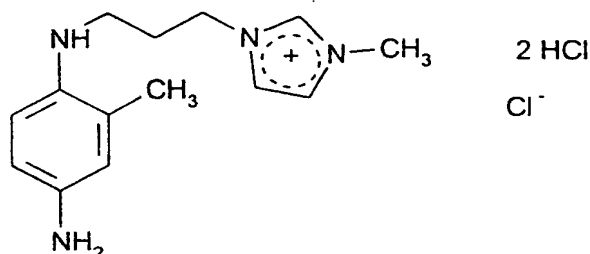
La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 20,0 g (0,051 mole) de méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(3-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 12,5 g de cristaux blancs qui ont fondu à 210-220°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{23}N_4Cl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,36	6,67	15,45	2,21	29,32
Trouvé	46,21	6,40	15,33	2,37	29,69

25

**EXEMPLE DE PREPARATION 5 :** Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium



a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a).

- 10 A partir de 31,2 g (0,2 mole) de 1-fluoro-2-méthyl-4-nitro-benzène et de 37,5 g (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 23,0 g de cristaux jaune orangé qui ont fondu à 163°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{16}N_4O_2 + \frac{1}{4} H_2O$  était :

15

%	C	H	N	O
Calculé	58,97	6,28	21,16	13,59
Trouvé	59,10	6,22	21,09	12,85

b) Préparation du méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

- 20 On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).  
A partir de 22,5 g (0,086 mole ) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 9,0 ml (0,095 mole) de sulfate de méthyle, on a obtenu 19,5 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 1-méthyl-

3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 70°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{19}N_4O_2$  était :

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,62	5,74	14,50	24,84	8,30
Trouvé	46,66	5,80	14,50	24,90	8,27

5 c) Réduction du méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape b).

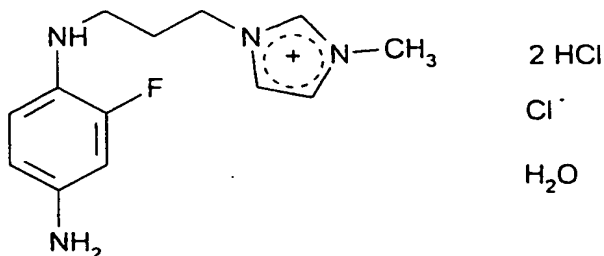
- 10 A partir de 19,0 g (0,05 mole) de méthylsulfate de 1-méthyl-3-[3-(2-méthyl-4-nitro-phénylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 14,6 g de cristaux blancs qui ont fondu à 255-260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{23}N_4Cl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

15

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,36	6,67	15,45	2,21	29,32
Trouvé	45,84	6,63	15,35	2,09	29,67

**EXEMPLE DE PREPARATION 6 :** Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate, monohydrate de 3-[3-(4-amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

20



a) Préparation de la (2-fluoro-4-nitro-phényl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine

On utilise le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 4, étape a).

- 5 A partir de 31,8 g (0,2 mole) de 1,2-difluoro-4-nitro-benzène et de 37,5 g (0,3 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 36,0g de cristaux jaune orangé qui ont fondu à 144°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{13}N_4O_2F$  était :

%	C	H	N	O	F
Calculé	54,54	4,96	21,20	12,11	7,19
Trouvé	54,25	4,99	21,14	-	6,97

10

b) Préparation du méthylsulfate de 3-[3-(2-fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).

- 15 A partir de 36,0 g (0,136 mole) de (2-fluoro-4-nitro-phényl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine obtenu à l'étape précédente et de 14,3 ml (0,15 mole) de sulfate de méthyle, on a obtenu 46,0 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 3-[3-(2-fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu avec décomposition à 110°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire
- 20 calculée pour  $C_{14}H_{19}N_4O_6SF$  était :

%	C	H	N	O	S	F
Calculé	43,07	4,91	14,35	24,59	4,87	8,21
Trouvé	43,00	5,00	14,37	-	4,87	8,12



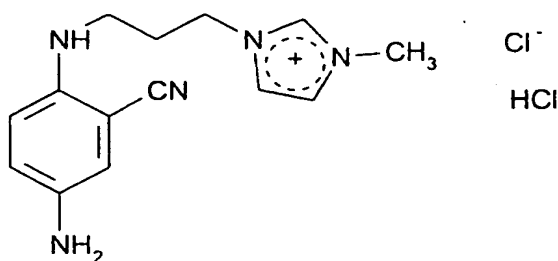
c) Réduction du méthylsulfate de 3-[3-(2-fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

La réduction a été effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 41,0 g (0,105 mole) de méthylsulfate de 3-[3-(2-fluoro-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 19,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 165-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{20}N_4Cl_3F + H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl	F
Calculé	41,56	5,90	14,91	4,26	28,31	5,06
Trouvé	41,59	5,41	14,88	-	29,13	5,32

15 EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Synthèse du monochlorure, chlorhydrate de 3-[3-(4-amino-2-cyano-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium



a) Préparation du 2-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-5-nitro-benzonitrile

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a), mais en utilisant de la N-méthylpyrrolidone à la place du 1,2-diméthoxy-ethane.

- 5 A partir de 36,5 g (0,2 mole) de 2-chloro-5-nitro-benzonitrile et de 31,3 g (0,25 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine, et après purification par recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 28,2 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 177°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{13}N_5O_2$  était :

%	C	H	N	O
Calculé	57,56	4,83	25,82	11,80
Trouvé	57,69	4,86	25,65	11,94

10

b) Préparation du méthylsulfate de 3-[3-(2-cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape b).

- 15 A partir de 27,7 g (0,102 mole) de 2-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-5-nitro-benzonitrile obtenu à l'étape précédente et de 10,8 ml (0,114 mole) de sulfate de méthyle, et après purification par recristallisation de l'éthanol absolu, on a obtenu 30,0 g de cristaux jaunes de méthylsulfate de 3-[3-(2-cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 110-115°C
- 20 (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15}H_{19}N_5O_6S$  était :

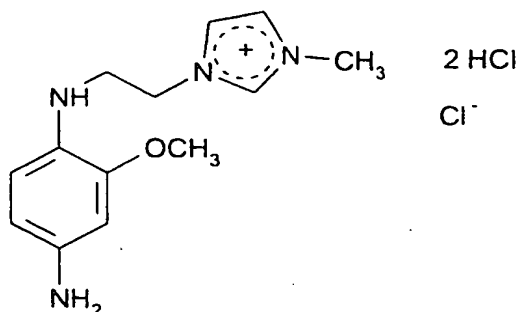
%	C	H	N	O	S
Calculé	45,34	4,82	17,62	24,16	8,07
Trouvé	45,31	4,82	17,73	24,21	8,15

c) Réduction du méthylsulfate de 3-[3-(2-cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b).

A partir de 25,0 g (0,063 mole) de méthylsulfate de 3-[3-(2-cyano-4-nitro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium on a obtenu, après chauffage dans l'éthanol absolu chlorhydrique environ 5N pour compléter l'échange d'anions, 16,2 g de cristaux blancs qui ont fondu à 220°C (Kofler) et dont l'analyse RMN 1H était conforme au produit attendu (NH non salifié).

EXEMPLE DE PREPARATION 8 : Synthèse du monochlorure, dichlorhydrate de 1-[2-(4-amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium



a) Préparation du bromure de 1-[2-(2-méthoxy-4-nitro-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On a chauffé 7 heures au reflux un mélange de 46,8 g (0,17 mole) de (2-bromo-éthyl)-(2-méthoxy-4-nitro-phényl)-amine et de 20,5 g (0,25 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 170 ml de toluène.

On a essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C.

a) Préparation du chlorure de 1-(2-hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 8, étape a).

- 5 A partir de 56,3 g (0,3 mole) de 2-chlorométhyl-4-nitro-phénol et de 29,6 g (0,36 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole on a obtenu 65,1 g de cristaux jaunes qui ont fondu avec décomposition à 250-260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{12}N_3O_3Cl$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,99	4,49	15,58	17,80	13,15
Trouvé	48,74	4,58	15,72	17,62	13,27

10

b) Réduction du chlorure de 1-(2-hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

- 15 Dans un hydrogénateur on a placé 27,5 g (0,102 mole) de chlorure de 1-(2-hydroxy-5-nitro-benzyl)-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium obtenu à l'étape précédente, 10 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), et 400 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 4 bars et à une température qui a été portée progressivement à 35°C.

- 20 Après filtration du catalyseur sous azote on a coulé sur de l'acide chlorhydrique aqueux.

On a évaporé le filtrat à sec sous pression réduite, repris dans l'éthanol absolu et essoré.

- 25 Après séchage à 40°C sous vide et sur potasse on a obtenu 23,5 g de cristaux blancs qui ont fondu à 170-175°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour  $C_{11}H_{15}N_3OCl_2$ .

La structure était conforme en RMN  $^1H$ .

On a obtenu 53,4 g de cristaux blancs de N-[4-acétylamino-2-(2-chloro-éthyl)-phényl]-acétamide qui ont fondu à 214-216°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{15}N_2O_2Cl$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	56,59	5,94	11,00	12,56	13,92
Trouvé	56,31	6,05	11,10	12,95	13,92

5

#### b) Quaternisation et désacétylation

On a chauffé au reflux pendant 18 heures un mélange de 25,5 g (0,1 mole) de N-[4-acétylamino-2-(2-chloro-éthyl)-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 17,5 ml (0,22 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 150 ml de toluène et 210 ml d'isobutanol.

On a évaporé à sec sous pression réduite.

La gomme de 3-[2-(2,5-bis-acétylamino-phényl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium obtenue a ensuite été chauffée pendant 6 heures au reflux dans 100 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36%.

On a évaporé à sec sous pression réduite, repris dans l'isopropanol et essoré le précipité cristallisé.

Après séchage à 40°C sous vide et sur anhydride phosphorique, on a obtenu 24,7g de cristaux crème de chlorure de 3-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate qui ont fondu avec décomposition à plus de 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{19}N_4Cl_3 + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,07	6,02	16,74	2,39	31,78
Trouvé	43,29	6,25	16,62	2,21	32,06

25

b) Quaternisation du N-{4-[(2-chloro-éthyl)-éthylamino]-phényl}-acétamide

On a chauffé au reflux pendant 4 heures un mélange de 24,1 g (0,1 mole) de N-{4-[(2-chloro-éthyl)-éthylamino]-phényl}-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 17,5 ml (0,22 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 70 ml d'isobutanol.

On a refroidi vers 0°C et ajouté 140 ml de toluène.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé dans le toluène puis l'éther de pétrole, et séché sous vide à 45°C et sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 31,5 g de cristaux blancs de chlorure de 3-{2-[(4-acétylamino-phényl)-éthylamino]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 206°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{16}H_{23}N_4OCl + \frac{1}{4} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	58,71	7,24	17,12	6,11	10,83
Trouvé	58,77	7,18	17,25	6,05	10,68

15 c) Désacétylation du 3-{2-[(4-acétylamino-phényl)-éthylamino]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

On a chauffé au reflux pendant 1 heure 29 g (0,09 mole) de chlorure de 3-{2-[(4-acétylamino-phényl)-éthylamino]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 30 ml d'acide chlorhydrique 36%.

On a évaporé à sec sous pression réduite, repris dans l'éthanol absolu, précipité par dilution à l'éther éthylique, essoré et séché le précipité cristallisé.

On a obtenu 13,4 g de cristaux blancs de chlorure de 1-{2-[(4-amino-phényl)-éthylamino]-éthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate qui ont fondu avec décomposition à 212-214°C (Kofler) et dont la RMN 1H était conforme à celle du produit attendu.

b) Réduction du dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-4-nitro-aniline, dihydrate

Dans un hydrogénateur, on a placé 45,0 g (0,105 mole) de dichlorure de  
 5 N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-4-nitro-aniline, dihydrate obtenu  
 ci-dessus à l'étape précédente, 16 g de palladium à 5% sur charbon (contenant  
 50% d'eau), 300 ml d'éthanol et 300 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ  
 8 bars et à une température qui a été portée progressivement à 80°C.

10 Après filtration du catalyseur sous azote on a coulé sur acide chlorhydrique  
 36%.

On a évaporé à sec sous pression réduite, repris dans l'éthanol absolu et  
 essoré.

Après recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu 28,2 g de  
 15 cristaux blancs de dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-  
 4-amino-aniline, monochlorhydrate, monohydrate qui ont fondu avec  
 décomposition à plus de 260°C (Kofler), et dont l'analyse élémentaire calculée  
 pour  $C_{18}H_{27}N_6Cl_3 + H_2O$  était. :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	47,85	6,47	18,60	3,54	2,54
Trouvé	46,93	6,55	18,03		23,72

20

25

b) Préparation de la (1-chlorométhyl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus à l'exemple 11, étape a ).

- 5 A partir de 63,1 g (0,3 mole) de 2-(4-nitro-phénylamino)-butan-1-ol obtenu ci-dessus à l'étape précédente on a obtenu, après recristallisation de l'éthanol à 90° au reflux, 47,8 g de cristaux jaunes de (1-chlorométhyl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine qui ont fondu à 50-52°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{13}N_2O_2Cl$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	52,52	5,73	12,25	13,99	15,50
Trouvé	52,46	5,89	12,14	13,91	15,55

10

c) Préparation du chlorure de 1-méthyl-3-[2-(4-nitro-phénylamino)-butyl]-3H-imidazol-1-ium

- 15 On a chauffé au reflux pendant 9 heures un mélange de 22,9 g (0,1 mole) de (1-chlorométhyl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenue ci-dessus à l'étape précédente et de 17,5 ml (0,22 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 70 ml de toluène.

( ) Le précipité cristallisé a été essoré, lavé dans le toluène puis l'éther de pétrole et recristallisé de l'isopropanol au reflux.

- 20 On a obtenu 16,0 g de cristaux jaunes de chlorure de 1-méthyl-3-[2-(4-nitro-phénylamino)-butyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 191°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{19}N_4O_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	52,58	6,30	17,52	12,51	11,09
Trouvé	52,03	6,23	17,01	12,76	10,94



On a ajouté goutte à goutte, en maintenant la température entre 5 et 12°C, 34,7 ml de chlorure de chloracétyle.

On a agité pendant une heure supplémentaire.

On a versé sur un mélange de 2 litres d'eau glacée et de 100 ml d'acide chlorhydrique à 36%.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé de l'acétonitrile au reflux.

On a obtenu 74,2 g de cristaux jaunes de 2-chloro-N-[2-(2-hydroxy-éthylamino)-5-nitro-phényl]-acétamide qui ont fondu à 206°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{12}N_3O_4Cl$  était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,89	4,42	15,35	23,38	12,95
Trouvé	43,83	4,63	15,23	22,87	13,00

b) Préparation du chlorure de 1-[[2-(2-hydroxy-éthylamino)-5-nitro-phénylcarbamoyl]-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium

15

On a chauffé au reflux pendant une heure la suspension de 42,0 g (0,15 mole) de 2-chloro-N-[2-(2-hydroxy-éthylamino)-5-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 24,6 g (0,3 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 150 ml de toluène.

20 On a ajouté 30 ml d'isobutanol et prolongé pendant 2 heures le chauffage au reflux.

On a refroidi à température ambiante, essoré, lavé au toluène et recristallisé d'un mélange d'éthanol et d'eau au reflux.

25 On a obtenu 37,9 g de cristaux jaunes de chlorure de 1-[[2-(2-hydroxy-éthylamino)-5-nitro-phénylcarbamoyl]-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 200°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{18}N_5O_4Cl$  était :

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	1,036	1,036	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monochlorure, dichlorhydrate de 1-[3-(2,5-Diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	1,066	1,066	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	-	-	1,061	1,061	1,061	1,061	-	-	-	-	-
Monochlorure, dichlorhydrate de 3-[3-(4-Amino-2-méthyl-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	-	-	-	1,087	1,087	-	-	-
Monochlorure, dichlorhydrate de 1-[2-(4-Amino-2-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,094	-	-
Monochlorure, dichlorhydrate, monohydrate de 3-[3-(4-Amino-2-fluoro-phénylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,126	-

(\*) Support de teinture commun :

	- Ethanol à 96°	20	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu		
5	sous la dénomination MASQUOL DTPA par la société PROTEX	1,08	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,58	g M.A.
	- Ammoniaque à 20 %	10	g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

20

25

30

EXEMPLE	14	15	16	17
Chlorure de 3-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, 2HCl (Composé de formule (I))	0,98	-	-	-
Chlorure de 1-{2-[(4-amino-phényl)-éthyl-amino]-éthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium, 2HCl (Composé de formule (I))	-	1,06	-	-
Dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-4-amino-aniline, monochlorhydrate, monohydrate (Composé de formule (I))	-	-	1,41	-
Chlorure de 3-[2-(4-amino-phénylamino)-butyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate (Composé de formule (I))	-	-	-	1,06
2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl (Coupleur)	0,723	-	-	-
3-amino phénol (Coupleur)	-	0,327	-	-
6-hydroxy indole (Coupleur)	-	-	0,399	-
5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (Coupleur)	-	-	-	0,498
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture commun :

il est identique à celui utilisé pour les exemples de teinture 1 à 13 ci-dessus.

5

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

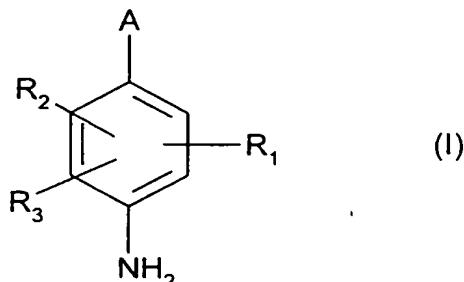
- 10 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

## REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carbonyle ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle ; un radical aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-Z-aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carboxy ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) carboxy ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonyl-alkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )aminosulfonylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamyle ; un radical carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical N,N-dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle( $C_1$ - $C_6$ ) ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en

formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, et le groupement Z ;

5 • A représente un groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ou un radical hydroxyle ;

• R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

• Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :

30

alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R'" dans lesquels R" et R'", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;

- R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; deux des radicaux R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
  - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- 5 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_7$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
  - lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$ ,
  - 10 - lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_8$  à  $R_{10}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- 15 •  $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu :

- que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II) ou (III) est au moins égal à 1 ;
- 20 - que lorsque A représente un groupement  $-NR_4R_5$  dans lequel  $R_4$  ou  $R_5$  représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement  $-NR_4R_5$  ;

25 et à l'exclusion du chlorure de 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N- $\beta$ -(1-pyridinium)-éthyl aniline.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des  
30 groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.



- le chlorure de 1-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-2-méthyl-2H-pyrazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(2,5-diamino-phényl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-{2-[(4-amino-phényl)-éthylamino]-éthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5    - le dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-ium)-éthyl]-4-amino-aniline ;
- le chlorure de 3-[2-(4-amino-phénylamino)-butyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1-[[5-amino-2-(2-hydroxy-éthylamino)-phénylcarbamoyl]-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 10    - le bromure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 2-(2,5-diamino-phénoxyméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15    - le chlorure de 4-[3-(4-amino-phénylamino)-propyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 4-[3-(4-amino-3-méthyl-phénylamino)-propyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure 4-[(2,5-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20    - le chlorure de 4-{2-[2-(2-amino-5-hydroxy-phényl)-acétylamino]-éthyl}-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 4-[(5-amino-2-hydroxy-benzylcarbamoyl)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25    et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

30

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

10 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 17, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 8 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon  
30 séparée.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/01535

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07D233/54 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 616 439 A (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 15 October 1962 see page 23 - page 24; example 15 see page 20 - page 22; example 13 see page 14 - page 16; example 9 ---	1,2,5
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 30 August 1962 see column 4 - column 5; example 1 --- -/--	1,3,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 1998

Date of mailing of the international search report

08/10/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

**information on patent family members**

PCT/FR 98/01535

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 98/01535

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 avril 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; tableau 1, composé no. 1 * voir page 1994, colonne 1, alinéa 5 ----	1,3,5
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 juin 1993 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-21
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) 17 avril 1969 * le document en entier; en particulier, colonne 7 - colonne 8, exemple 2 * ----	1-7
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ; MOECKLI PETER (CH)) 19 janvier 1995 voir le document en entier ----	1-7
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 1 février 1965 voir le document en entier -----	1-7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

- Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 98/01535

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 616439 A		AUCUN	
DE 1135589 B		AUCUN	
EP 0544400 A	02-06-1993	US 5139532 A CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T ES 2085574 T US 5198584 A	18-08-1992 28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 01-06-1996 30-03-1993
DE 1292784 B		GB 909700 A LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A US 3100739 A	13-08-1963
WO 9501772 A	19-01-1995	AU 687849 B AU 7344894 A CA 2142091 A CN 1111444 A EP 0658095 A JP 8501322 T MX 9405076 A US 5733343 A	05-03-1998 06-02-1995 19-01-1995 08-11-1995 21-06-1995 13-02-1996 31-01-1995 31-03-1998
FR 1391675 A	23-06-1965	BE 642008 A CH 426876 A CH 427150 A DE 1492066 A DE 1794332 A FR 87902 E GB 1053535 A NL 126022 C NL 302452 A US 3442895 A US 3467483 A US 3528972 A	30-06-1964   23-07-1970 10-02-1972 20-01-1967   06-05-1969 16-09-1969 15-09-1970

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)